Über
Emeraldin und Anilinschwarz.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Charles Watson Moore
aus Manchester.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1907.

Über

Emeraldin und Anilinschwarz.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Charles Watson Moore
aus Manchester.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1907.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0043

Vorliegende Arbeit wurde am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Richard Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank für das meinen Studien entgegengebrachte Wohlwollen auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Einleitung und theoretischer Teil.

Chinonphenyldiimin 7
Polymerisation des Chinonphenyldiimins 8
Sauerstoffderivate des Emeraldins 9
Konstitution der Emeraldine 10
Polymerisation der Emeraldinbase zum Schwarz 13

II. Experimenteller Teil.

Chinon-monomethyl-diimin 16
Chinon-monophenyl-diimin 17
Imin von Caro 18
Einwirkung von Wasser auf Chinonphenyldiimin 21
Reihe des Emeraldins (Bis-chinonphenyldiimins) 21
Emeraldinbase (Azurin) 24
Leukobase 26
Rotes Imin 27
Polymerisation des roten Imins 29
Anilinschwarz 36
Erste Zeihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins 39
Zweite Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins . . . 41

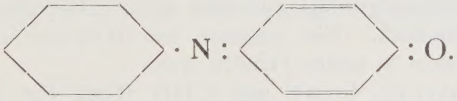
Einleitung.

I. Chinonphenyldiimin.

In einer wichtigen Untersuchung hat H. Caro[1]) gezeigt, dafs die gemäfsigte Oxydation des Anilins in kalter, wässerig-alkalischer Lösung zu einem chinoiden Derivat des p-Aminodiphenylamins führt. Es ist eine in Wasser lösliche, gelbe Substanz, die sich unter der Einwirkung von Säuren in einen unlöslichen, grünen Farbstoff verwandelt: das alte Emeraldin. Das nämliche Oxydationsprodukt, schöne goldgelbe Kristalle, erhielt Caro bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die Suspension von p-Aminodiphenylamin in Wasser. Es war demnach als Chinonphenyldiimin:

anzusprechen.

Die grundlegende Arbeit von Caro erfordert eine Ergänzung. Wenn man das Imin analysiert, so findet man etwa 3,5 % Stickstoff zu wenig; und man kommt zu einem Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff ungefähr wie 1:3. Das Chinonphenyldiimin wird von Wasser schon in der Kälte hydrolisiert zum Chinonphenylmonoimin von E. v. Bandrowski[2]):



1) Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturforscher und Ärzte: 68. Vers. Frankfurt a. M. 1896, II, 119.

2) Monatsh. für Chem. 9, 134 (1888).

Und unter den Bedingungen der Oxydation nach Caro führt die Zersetzung eben so weit, dafs etwa die Hälfte Monomin gebildet ist. Gerade im molekularen Gemisch kristallisieren aber die beiden Imine homogen zusammen in langen, gelben Nadeln. Bei der Reduktion entsteht daraus ungefähr gleichviel p-Oxyd- und Aminodiphenylamin.

Das Chinonphenyldiimin erhält man hingegen bei der Einwirkung von trockenem Silberoxyd[1]) auf die ätherische Lösung des Aminodiphenylamins. Es bildet kurze, bräunlich gelbe Prismen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen. Die Phenylgruppe hat also die Farbe erheblich vertieft, denn noch das Methyldiimin erscheint wie Chinondiimin, in einzelnen Kristallen betrachtet, dem unbewaffneten Auge nicht gefärbt.

Das reine Phenyldiimin kann man aus seiner wässerigen Lösung in den ersten Minuten unversehrt aussalzen; dann beobachtet man sehr gut in der Lösung den Übergang in das gemischte Imin von Caro, dem ein ganz anderes Aussehen eigen ist.

II. Polymerisation des Chinonphenyldiimins.

Wie das gemischte Imin von Caro polymerisiert sich auch das Chinonphenyldiimin bei der Einwirkung von Säuren. Sein rotbraunes Chlorhydrat verliert beim Aufbewahren schon in einigen Stunden die Löslichkeit in Wasser und verwandelt sich in ein dunkelgrünes emeraldinartiges Produkt, das wohl im folgenden einfach als Emeraldin bezeichnet werden darf. Viel leichter gewinnt man genau das nämliche Polymere, wenn man, einer Andeutung von R. Nietzki folgend, Aminodiphenylamin in saurer Flüssigkeit mit Eisenchlorid oxydiert. Noch glatter und reiner mit Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Eisenvitriol als Katalysator.

Die Emeraldinbase („Azurin")[2]) ist bisher nicht untersucht worden. Ich erhielt sie nach einer Abtrennung von Beimischungen,

---

1) Denselben Versuch hat C. Heucke [Ann. d. Chem. **255**, 188 (1889)] mit der ätherischen Lösung und Bleisuperoxyd vor längerer Zeit ohne Erfolg ausgeführt. Er erhielt ein dunkles Öl, das mit Holzgeist hochschmelzende Kristalle gab, die Kristallösungsmittel enthalten sollen. Die Berechnungen dafür (l. c. S. 19) sind irrtümlich. Die Angaben von Heucke zeigen, dafs das Chinonphenyldiimin nicht in seinen Händen war.

2) Grace-Calvert, Lowe und Clift (Engl. Pat. v. 11. Juni 1860) erzeugten durch Aufdrucken von Anilinsalz und Chlorat Emeraldin. Durch ein alkalisches Bad wurde das Dunkelgrün in ein Blauviolett verwandelt, das die Erfinder „Azurin" nannten.

die etwas schwächer basisch sind, in kristallisiertem Zustand aus ihrer Lösung in Hexan: blaue Prismen vom Smp. 165. Ihre Lösungen in Alkohol sind blau, in Kohlenwasserstoff rot, in Schwefelsäure schön karminrot. Das Polymerisationsprodukt ist aus zwei Molekülen des Chinonimins gebildet, seine Formel, $C_{24}H_{20}N_4$, wird durch die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode sicher gestellt.

Die blaue Base läfst sich in kalter, benzolischer Lösung mit Bleisuperoxyd zu einem schönen roten Chinonimin oxydieren, das wasserstoffärmer ist ($C_{24}H_{18}N_4$). Beide Imine geben bei der Reduktion dieselbe kristallisierbare Leukobase ($C_{24}H_{22}N_4$), die nicht weiter reduziert werden kann.

Eine Arbeit „Über Emeraldin" hat vor einigen Monaten M. Nover[1]) veröffentlicht. Sie betrifft die Polymerisation des Chinonphenyldiimins nach Caro zum Emeraldin und die Bildung des reinen Emeraldins aus Aminodiphenylamin. Über beides, die Polymerisation des Imins und die direkte Gewinnung von Emeraldin aus Aminodiphenylamin, habe ich schon im vorigen Jahre in einer vorläufigen Veröffentlichung[2]) berichtet, die von Nover nicht zitiert wird. Die Untersuchung von Nover beschreibt eine Strecke des Weges, den meine Mitteilung skizziert hatte. Übrigens beschreibt Nover nicht das Phenylchinondiimin, sein Emeraldin ist amorph; die Molekulargröfse und Konstitution werden nicht berührt.

III. Sauerstoffderivate des Emeraldins.

Wie das Chinonphenyldiimin leicht Ammoniak verliert, so können auch die polymeren Imine der Emeraldinreihe in Chinon übergehen, in denen eine Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzt ist. Bei der Oxydation des Emeraldins durch Bleisuperoxyd tritt stets neben dem roten Imin eine ähnlich gefärbte, schwächere Base auf; sie reagiert nicht mit n/10-Schwefelsäure und kann dadurch von dem roten Emeraldinderiat abgetrennt werden. Dieses schön kristallisierende Nebenprodukt, von der Formel $C_{24}H_{17}ON_3$, gehört einer

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 288 (1907).

2) Verhandl. d. Gesellsch. Deutscher Naturforscher und Ärzte. 78. Vers. Stuttgart 1906, II. im Druck. Chemiker-Zeituag **30**, 955 (1906), Ztschr. für angew. Chem. **19**, 1646 (1906).

Reihe an, die mit den Emeraldinbasen korrespondiert. Es läfst sich zu einer Leukobase $C_{21}H_{21}ON_3$ reduzieren, die durch Silberoxyd zuerst zu einem blauen Imin, dem eigentlichen Analogon des Emeraldins, dann wieder zum roten Imin oxydiert wird. Ich bezeichne diese Verbindung als I. Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

Wenn man auf eine äquimolekulare Mischung von p-Oxy- und Amino-diphenylamin Wasserstoffsuperoxyd einwirken läfst, so entsteht ein dunkelgrünes, emeraldinartiges Produkt. Es ist das Salz einer Base $C_{21}H_{19}ON_3$, also wiederum Emeraldin mit einem Atom Sauerstoff an Stelle von NH. Sie kristallisiert gut und ist in allen Lösungen, namentlich auch in Schwefelsäure, blau; sie ist auch zu einem wasserstoffärmeren, roten Imin oxydierbar und liefert anderseits eine Leukobase. Man sollte erwarten, diese drei Verbindungen seien identisch mit den Basen der I. sauerstoffhaltigen Reihe; in der Tat sind sie äufserst ähnlich, aber es war doch nicht möglich, sie zu identifizieren. Ich halte einige Unterschiede in Schmelzpunkten, Kristallform und Farbe für sicher genug, um diese Analoga als II. Reihe von sauerstoffhaltigen Emeraldinen zu beschreiben.

Caros gemischtes Imin mufs natürlich bei der Polymerisation ein solches sauerstoffhaltiges Emeraldin geben.

IV. Konstitution der Emeraldine.

Über die Polymerisation von Chinoniminen liegen einige Erfahrungen vor. In manchen Fällen treten zwei Moleküle mit dem Stickstoff zusammen unter Bildung von Aminoazofarbstoffen. Dies ist bei den unbeständigen Iminen beobachtet worden, die als erste Oxydationsprodukte des o-Phenylendiamins[1]) und des Benzidins[2]) auftreten. Ein derartiger Verlauf der Polymerisation ist aber bei der Bildung von Emeraldin ausgeschlossen. Die Leukobase des Farbstoffs läfst sich nämlich bei energischer Reduktion nicht zu Aminodiphenylamin weiter reduzieren; eine Azogruppe müfste gesprengt werden.

Demnach mufs die Iminogruppe eines Moleküls in den Kern eines zweiten eingreifen. Das kann entweder so geschehen wie bei

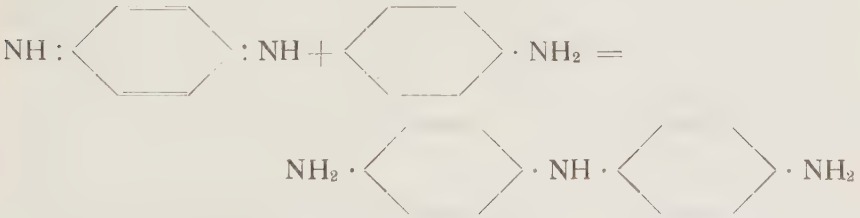
---

1) R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Ber. d. D. Chem. Ges. **38**, 2348 (1905).

2) R. Willstätter und L. Kalb, Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 3474 (1906).

der Polymerisation des Chinondiimins zum Tetraaminodiphenylazophenylen von Bandrowski[1]):

oder nach Art der Indaminreaktion:



So sind, wenn ich von allem absehe, was mit meinen Beobachtungen unvereinbar ist, zwei Auffassungen für Emeraldin und sein rotes Oxydationsprodukt möglich: Indaminformeln

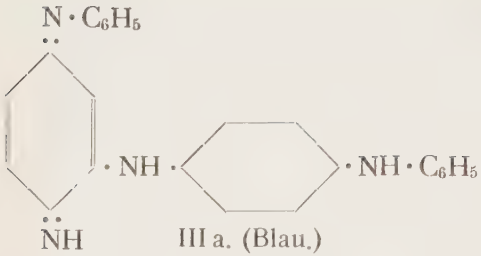
I. Blaues Imin[2])

II. Rotes Imin

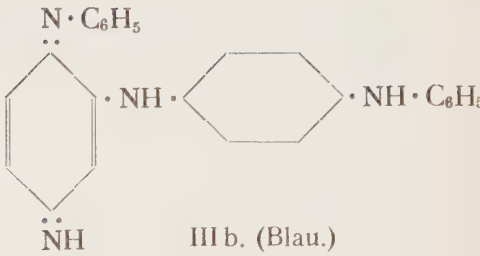
und ferner Formeln vom Anilidochinontypus mit zwei Stellungsmöglichkeiten (III und IV).

1) Monatsh. für Chem. **10**, 123 (1889) und Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 480 (1894). R. Willstätter und E. Mayer, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1494 (1904).

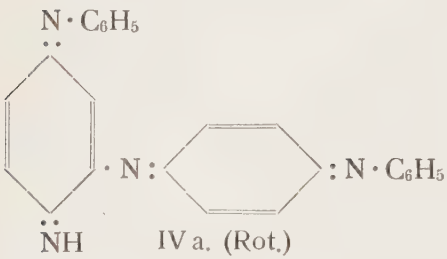
2) Für den Ort der chinoiden Bindung ist in den Formeln I und III von zwei Möglichkeiten willkürlich eine dargestellt.



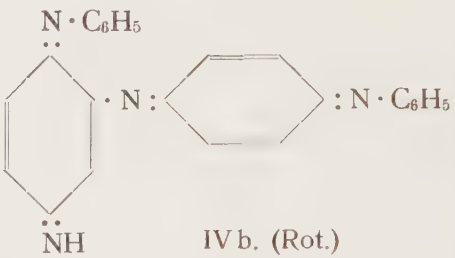
III a. (Blau.)



III b. (Blau.)

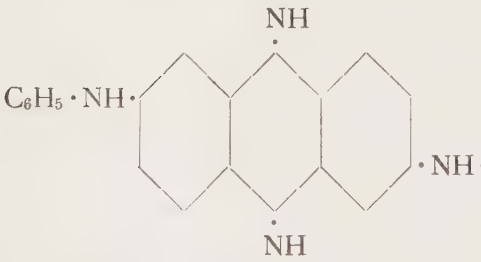


IV a. (Rot.)

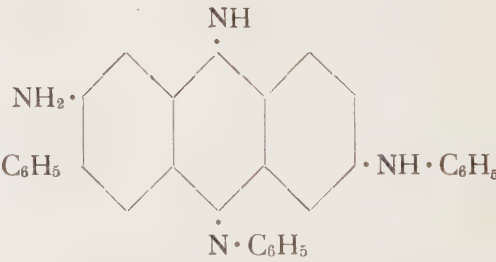


IV b. (Rot.)

Diese letzteren Formeln legen die Vermutung nahe, dafs die Emeraldine leicht in Azine übergehen würden gemäfs den Formeln V a. und b.



V a. (Azin aus III a.)



V b. (Azin aus III b.)

Ich habe solche Azine aber nicht aufgefunden. Dafs unter den beschriebenen Iminen keines ein Azin ist, zeigen die Analysen. Die Leukobase der Azine wäre zusammengesetzt $C_{24}H_{20}N_4$; diese Reihe müfste also um zwei Atome Wasserstoff ärmer sein als die Emeraldine. So gut in allem übrigen gerade die Anilido-chinonformeln den Beobachtungen gerecht werden und auch die sauerstoffhaltigen Derivate mit der Gruppe C:O an der Stelle von C:NH erklären, so mögen sie doch an Wahrscheinlichkeit verlieren, wenn es nicht gelingt, den Übergang in Azine herbeizuführen.

Das Ausbleiben dieses Ringschlusses würde durch die Indaminformel (I) besser erklärt.

Vielleicht wird die quantitative Untersuchung der Spaltung mit Hilfe von Säure oder der Oxydation zum Chinon eine Entscheidung herbeiführen; freilich wird sie erschwert durch die unvermeidliche Bildung von unlöslichen Nebenprodukten infolge von Polymerisation.

V. Polymerisation der Emeraldinbase zum Schwarz.

Das Emeraldin gilt bis jetzt als Zwischenglied des Anilinschwarzprozesses. Es hat sich aber gezeigt, dafs nicht das Emeraldin selbst, sondern nur ein rotes Oxydationsprodukt imstande ist, sich unmittelbar in Schwarz umzuwandeln. Das rote Imin erleidet unter allen möglichen Bedingungen Polymerisation zu unlöslichen schwarzen Produkten: beim Schmelzen, beim Kochen mit Säuren, schon beim Stehenlassen mit verdünnten Säuren in der Kälte, beim Kochen mit Wasser und besonders glatt bei kurzem Erhitzen mit Wasser im Einschlufsrohr. Die dabei entstehenden Produkte bezeichne ich als Polymerisationsschwarz. Als es auf ähnliche Weise gelang, Emeraldin zu polymerisieren, entstand gar kein Polymeres von Emeraldin selbst, sondern zu gleichen Teilen traten seine Leukobase und das polymere Derivat des wasserstoffärmeren Imins auf; z. B. beim Erhitzen mit Wasser im Rohr.

Die Präparate von Polymerisationsschwarz zeigen je nach den Bedingungen des Entstehens Unterschiede in der Löslichkeit (in konzentrierter Schwefelsäure, Phenol, Anilin), in der Farbe der Lösungen, sogar in der Zusammensetzung. Genauer untersucht habe ich zunächst das beim Erhitzen mit Wasser im Rohr ohne Nebenprodukt entstehende Polymerisationsschwarz. Seine Zusammensetzung ist $(C_6H_{4^1/_2}N)_x$. Es ist sehr ähnlich dem Anilinschwarz, wie man es nach den Vorschriften von A. Müller[1]), R. Nietzki[2]), A. Guyard[3]) erhält. Aber vollkommen identisch ist es doch nicht damit. Es bestehen einzelne Unterschiede, z. B. in der Zusammensetzung des Chlorhydrats, die übrigens auch von früheren Forschern beim Anilinschwarz sehr wechselnd gefunden worden ist.

Viel erheblicher als gerade dies eine Polymerisationsschwarz vom Müllerschen Anilinschwarz abweicht, differieren von einander

1) Chem. Zentralbl. 1871, 228. — Wagners Jahresber. 1871, 775.
2) Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfleifses 58, 227 (1879).
3) Bull. Soc. Chim. 25, 58 (1876).

die auf verschiedene Weise aus dem roten Emeraldinimin gebildeten polymeren Produkte. Aber auch die nach verschiedenen Vorschriften gewonnenen Sorten von Anilinschwarz kann man nicht für identisch halten. Es gibt eine ganze Anilinschwarzgruppe.

Der Weg von Chinonphenyldiimin zum Anilinschwarz läfst sich hinsichtlich der Farbenerscheinungen schön beleuchten mit dem Satze von R. Scholl[1]): die teilweise Umwandlung der chromophoren Gruppen einer Verbindung in auxochrome kann eine Farbvertiefung herbeiführen. Das Chinonphenyldiimin wird durch seine Polymerisation halbchinoid, dabei wird gelb zum dunkelblau. Die Oxydation des Emeraldins zum doppelt chinoiden Imin bewirkt dann die Aufhellung von blau zu rot. Das rote Imin wird wiederum halbchinoid bei der Polymerisation zum Schwarz: seine Farbe geht über in tiefstes Violett.

So wie mein rotes Imin der Emeraldinreihe eine vertiefende Wiederholung des einfachen Phenylchinondiimins ist, stellt das Molekül von Anilinschwarz eine vertiefende Wiederholung der halbchinoiden blauen Emeraldinbase dar.

Hinsichtlich der Konstitution von Anilinschwarz sind aus meinen Beobachtungen einige Folgerungen zu ziehen. Die Molekularformel wird gröfser sein als die bisher angenommenen Formeln[2]):

$C_{12}H_{10}N_2$ [Kayser[3])] $C_{24}H_{20}N_4$ [Goppelsröder[5])]

$C_{18}H_{15}N_3$ [Nietzki[4])] $C_{30}H_{25}N_5$ [Nietzki[6])].

Sie mufs in Anbetracht des Hervorgehens aus Emeraldin ein einfaches Multiplum von C_{24} enthalten.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 3426 (1903) und **40**, 934 (1907); vergl. dazu R. Willstätter und L. Kalb, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3763 (1904).

2) Vergl. die vortreffliche Monographie über Anilinschwarz von E. Nölting und A. Lehne, 2. Aufl. 1904, und das Kapitel „Anilinschwarz" in Nietzkis „Chemie der organischen Stoffe", 5. Aufl. 1906.

3) Untersuchungen über das Anilinschwarz, Nürnberg (Fr. Korn) 1877 und Verhandl. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleifses **58**, 217 (1879).

4) Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 616 (1876).

5) Compt. rend. **81**, 1392 (1876).

6) Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. **56**, 316 (1877) und **58**, 225 (1879).

Auch ist es wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung einen anderen Ausdruck verlangt. Anilinschwarz gilt als Multiplum von C_6H_5N. Allerdings bemerkt Nietzki[1]) dazu: „Der durchgehend etwas zu niedrige Wasserstoffgehalt, welcher bei den Analysen des Anilinschwarz gefunden wurde, läfst jedoch eine um zwei Wasserstoffatome niedrigere Formel ($C_{18}H_{13}N_3$) ebenfalls möglich erscheinen."

Da ich nun zeige, dafs nicht Emeraldin ($C_{24}H_{20}N_4$), sondern die Base $C_{21}H_{18}N_4$ sich in Schwarz umwandelt, so erscheint auch Anilinschwarz als $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)_x$, worin x mindestens gleich 8 ist, entsprechend der einfachsten möglichen Formel: $C_{48}H_{36}N_8$. Die Mittelwerte von Nietzkis vielen sorgfältigen Anilinschwarzanalysen widersprechen dieser Annahme nicht, namentlich wenn man dabei die Fehlerquellen berücksichtigt (Chlorgehalt, Asche). Auch stimmen meine eigenen Analysen besser für $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)$, als für C_6H_5N.

---

1) „Chemie d. org. Farbstoffe" (1906), Seite 267.

Experimenteller Teil.

Chinon-monomethyl-diimin, $C_6H_4(NH)(N.CH_3)$.

Die Oxydation des Methylphenylendiamins führt man am besten ebenso wie bei der symmetrischen Dimethylverbindung in siedender Gasolinlösung mit getrocknetem Bleisuperoxyd aus. Ich versetzte die Lösung von 1 g Base in 500 ccm Petroläther (vom Sdp. 35°—40°) bei Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat mit 25—30 g Superoxyd und digerierte unter Umschütteln zehn Minuten lang am Rückflufskühler; dann wurde ein wenig Tierkohle zugefügt und vom Bleischlamm abfiltriert. Die Lösung war sehr hellgelb; nach raschem Einengen auf etwa den zehnten Teil des Volumens schied sich aus der stark abgekühlten Flüssigkeit das Imin in farblosen Kristallen aus. Es bildete dünne Prismen vom Smp. 64°—67°; kompakten Aggregaten haftete etwas bräunliche Farbe an. Für die Analyse konnte die Substanz nur ganz kurz im Vacuumexsiccator getrocknet werden; sie ist in isoliertem Zustand sehr unbeständig, schon in etwa einer Stunde verwandelt sie sich in ein braunes, teerartiges Produkt.

0,1515 g Sbst.: 0,3860 g CO_2, 0,0960 g H_2O
0,1685 g „ 0,4306 g CO_2, 0,1070 g H_2O
0,1380 g „ 29,0 ccm N (18°, 722 mm)

$C_7H_8N_2$. Ber.: C 69,92 H 6,71 N 23,37.
Gef.: C 69,49. 69,70. H 7,09. 7,10. N 22,92.

In den Eigenschaften und im Verhalten ist die Substanz den schon beschriebenen Diiminen ähnlich. Aus seiner Lösung in Petroläther läfst sich das Imin mit Wasser vollständig ausschütteln und

gibt eine zunächst fast farblose Lösung; ebenso wird es von verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Konzentrierte Schwefelsäure fällt aus der Gasolinlösung das kristallisierte Sulfat; besonders schön scheidet es sich in langen, farblosen Prismen ab auf Zusatz von ätherischer Monohydratlösung. Das Salz löst sich leicht in Wasser und zwar ohne Färbung; beim Erwärmen entsteht sofort Chinon.

Ätherische Salzsäure gibt eine grünliche Fällung, die vom überschüssigen Reagens entfärbt wird; das Additionsprodukt läfst sich nicht mehr zu Chinon hydrolysieren.

Saure Lösungen von Anilin und Dimethylanilin sowie alkalische Phenollösung werden von dem Imin tiefblau gefärbt; mit Brenzcatechin entsteht ein blauvioletter Niederschlag.

Die Haut wird von der Substanz sofort blauschwarz gefärbt.

Chinon-monophenyl-diimin, $C_6H_4(NH)(N.C_6H_5)$.

Die Oxydation des p-Aminodiphenylamins verläuft glatt bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die ätherische Lösung der Base.

10 g reines Aminodiphenylamin werden in 1 l über Natrium getrocknetem Äther gelöst und unter Zufügen von 100 g Natriumsulfat mit dem Silberoxyd versetzt, das aus 46,5 g Silbernitrat (5 Mol.) frisch bereitet und mit Wasser, Aceton und Äther gut ausgewaschen worden ist. Man schüttelt zwei Stunden lang an der Maschine, filtriert die gelbe Lösung ab und extrahiert noch einmal den Silberschlamm mit trockenem Äther. Die Lösung wird zuerst auf dem Wasserbad eingeengt und dann im Exsiccator an der Pumpe fast zur Trockene verdampft. Dabei hinterbleibt eine etwas bräunlich gelbe Ausscheidung von 9 g Imin; man erhält es rein durch einmaliges Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 60^0—70^0) oder besser aus Hexan, worin es in der Kälte sehr schwer, warm ziemlich schwer löslich ist, in hellgelben, zugespitzten Prismen vom Smp. 88^0—89^0.

Führt man die Oxydation in Ligroin aus, so braucht man wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials sehr viel Lösungsmittel. Aber man gewinnt schon beim Konzentrieren der von Silber abfiltrierten Lösung das Phenylimin rein in schönen Kristallen.

0,1615 g Sbst.: 0,4670 g CO_2, 0,0820 H_2O
0,2190 g „ 29,6 ccm N (15^0, 730 mm)

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber.: C 79,06. H 5,53. N 15,41.
Gef.: C 78,86. H 5,68. N 15,12.

Das Chinon-phenyl-diimin löst sich leicht in Alkohol, aber die Lösung zersetzt sich in einigen Stunden. In Äther löst es sich ziemlich leicht, in Wasser schwer (in ungefähr 300 Teilen bei Zimmertemperatur).

Es ist den beschriebenen Iminen ähnlich. Wie diese färbt es die Haut dunkel.

Beim Erwärmen mit verdünnten Schwefelsäure (spez. Gew. 1.12) gibt es Chinon. Hydroxylaminchlorhydrat reagiert sofort mit der wässerigen Lösung des Imins unter Abscheidung von p-Nitrosodiphenylamin.

Chlorhydrat. Die ätherische Lösung des Phenylchinondiimins gibt mit Chlorwasserstoff sofort eine braune Fällung von Monochlorhydrat. Für die Analyse wurde es nur ganz kurz im Vacuumexsiccator über Ätznatron getrocknet; es bleibt nur wenige Stunden unzersetzt.

0,3230 g Sbst.: 0,2060 g AgCl.

$C_{12}H_{10}N_2$. HCl. Ber.: Cl 16,22. Gef.: 15,77.

Frisch bereitet löst sich das Salz in Wasser mit rotbrauner Farbe; aber sofort scheidet sich infolge der Polymerisation ein grüner Niederschlag aus.

Imin von Caro, $C_{12}H_{10}N_2 + C_{12}H_9ON$.

Nach Caro wird das p-Amino-diphenylamin oxydiert, indem man die Base in 300 Teilen kalten Wassers fein verteilt und mit 2—3 Teilen aufgeschlämmten Bleisuperoxyds während einer Stunde oder so lange schüttelt, bis eine filtrierte und mit Kochsalz gesättigte Probe keine bräunlich gefärbten Kristalle, sondern reine goldgelbe Nadeln ausscheidet. So lange nämlich unverändertes Aminodiphenylamin vorhanden ist, soll auch dieses ausgefällt werden und die Bildung eines braunen Kondensationsproduktes verursachen. Zweckmäfsig ist deshalb, die filtrierte Lösung noch einmal mit Bleisuperoxyd durchzuschütteln und dann erst mit Kochsalz zu fällen.

Gemäfs diesen Angaben habe ich 2 g aus Ligroin umkristallisierten Aminodiphenylamins in fein gepulvertem Zustand in 600 g Wasser suspendiert und mit 5 g Bleisuperoxyd 1—1¼ Stunden lang an der Maschine geschüttelt; die schön gelb gefärbte Lösung wurde dann filtriert und nochmals mit 4 g Superoxyd 15—20 Minuten lang geschüttelt. Nach erneutem Filtrieren liefs sich das Oxydations-

produkt in schönen goldgelben Nädelchen durch Kochsalz ausscheiden; es wurde mit etwas Eiswasser gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Für die Analysen habe ich einmal die Substanz gereinigt durch Wiederauflösen in kaltem Wasser und Aussalzen mit reinem Chlornatrium (Anal. I). Ein anderes Präparat habe ich aus Wasser umkristallisiert; ich löste es bei 45° und kühlte nach dem Filtrieren die Lösung rasch mit Eis ab; sie liefs schöne, chinongelbe Nädelchen auskristallisieren, die sofort abgesaugt und getrocknet wurden (Anal. II). Um Hydrolyse bei der Reinigung zu vermeiden, habe ich auch das Rohprodukt mit trockenem Äther aufgenommen und die Lösung schnell im Vacuum zur Kristallisation eingeengt (Anal. III). Für die IV. Bestimmung wurde die Substanz mit der nämlichen Reinigung unter Anwendung von Ligroin vorbereitet.

I. 0,0910 g Sbst.: 0,2620 g CO_2, 0,0440 g H_2O. – 0,1170 g Sbst.: 13,0 ccm N (18°, 738 mm).

II. 0,1373 g Sbst.: 0,3950 g CO_2, 0,0620 g H_2O. — 0,1867 g Sbst: 20,5 ccm N (20°, 732 mm).

III. 0,1605 g Sbst.: 0,4630 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1846 g Sbst: 20,0 ccm N (15°, 722 mm).

IV. 0,1375 g Sbst. 15,0 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$.	Ber.:	C 79,06	H 5,53	N 15,41
$C_{12}H_{10}N_2 + C_{12}H_9ON$.	„	C 78,85	H 5,24	N 11,53
	Gef. I.	C 78,52	H 5,41	N 12,39
	II.	C 78,46	H 5,05	N 12,03
	III.	C 78,67	H 5,23	N 11,93
	IV.			N 12,09.

Diese Bestimmungen ergeben das Atomverhältnis 0:3,48.3,07, 13,26 N, sie machen es also sehr wahrscheinlich, dafs das Carosche Imin sich annähernd aus molekularen Mengen von Chinonphenylmonoimin und Chinonphenyldiimin zusammensetzt.

In Lösung ist die Substanz als Gemisch enthalten, wie aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung hervorgeht.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Konstante 50).

Benzol: 21,87; Sbst.: 0,5470 g; C: 0,700.

Mischung $C_{12}H_{10}N_2 + C_{12}H_9ON$. Ber.: M 181,3. Gef.: M 175.

Den Schmelzpunkt seines Oxydationsprodukts hat Caro nicht erwähnt; ich finde ihn etwas schwanken und unscharf zwischen 73—77°. Wenn man eine Mischung von gleichen Teilen meines reinen Chinonphenyldiimins (vom Smp. 88—89°) und des Chinonanils von Bandrowski (vom Smp. 101°) in warmem Ligroin auflöst, so scheiden sich beim Konzentrieren und Abkühlen Homogene in Büscheln gelber Prismen aus, die bei 74—76° schmelzen und mit der Form genau übereinstimmen, in der sowohl die Substanz von Caro wie das Phenylchinonmonoimin unter den nämlichen Bedingungen kristallisieren. Andererseits gelingt es, das Diimin aus der Caroschen Mischung zu isolieren, indem man sie eine Reihe von Malen aus viel Hexan umkristallisiert. Der Schmelzpunkt stieg dabei; ich erhielt schliefslich die derben, lanzettförmig zugespitzten Prismen des Phenylchinondiimins. Sie zeigten annähernd den richtigen Schmelzpunkt (87° anstatt 88—89°) und Stickstoffgehalt.

0,1360 g Sbst.: 19,1 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber.: N 15,41. Gef.: N 15,13.

Reduktion des Imins von Caro.

Ich liefs die Lösung des Oxydationsproduktes in Äther langsam in die Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger konzentrierter Salzsäure einlaufen; dabei trat sofort Entfärbung ein. Die Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Abheben des Äthers noch ein paar Mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen, mit Wasser gewaschen und getrocknet, hinterliefsen beim Eindunsten ein farbloses kristallisiertes Produkt, das in Säuren und Alkalien löslich war und die charakteristische Eisenchloridreaktion des Aminodiphenylamins nicht gab. Das Reduktionsprodukt war identisch mit p-Oxydiphenylamin, dessen Smp. 69—70° (nach A. Cahn[1]) 70°) es nach dem Umkristallisieren aus Ligroin zeigte.

Die ausgeätherte saure Mutterlauge gab nach dem Alkalischmachen an Äther auch noch p-Aminodiphenylamin ab, das an der Unlöslichkeit in Alkalien und der Reaktion mit Eisenchlorid erkannt wurde und nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Smp. 74—75° besafs.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 16, 2801 (1883).

Die Ausbeute an beiden Reduktionsprodukten war annähernd gleich; ich isolierte an Oxyverbindung 40%, an Amin 45% des Imins.

Einwirkung von Wasser auf Chinonphenyldiimin.

Das Chinonphenyldiimin löst sich, namentlich in frisch bereitetem Zustand, in Wasser klar auf, aber es bleibt in der Lösung nicht unverändert, sondern verliert immer rasch Ammoniak.

Wenn man die in der Kälte frisch hergestellte Lösung mit Kochsalz sättigt, so entsteht eine braungelbe Ausscheidung, die nur aus einfachen, kurzen Prismen besteht; sie zeigen unter dem Mikroskop gewöhnlich die Form langgestreckter Rhomben. Dies ist das reine Diimin. Wiederholt man das Aussalzen nach einigem Stehen der 20^0 warmen Lösung, etwa nach einer halben bis dreiviertel Stunden, so erweist sich die Fällung unter dem Mikroskop als Gemisch aus den kleinen Prismen mit langen Nadeln. Und nach $1^1/_2$ Stunden wird von Kochsalz eine ganz einheitliche, schön gelbe Ausscheidung erzeugt, die sich aus langen feinen Nadeln zusammensetzt, die oft sichelförmig und haarähnlich gebogen sind. In der Farbe und Form und im Schmelzpunkt erweist sich nun das Präparat genau übereinstimmend mit dem Oxydationsprodukt von Caro.

Bei längerem Stehen schreitet die Zersetzung in der wässerigen Lösung fort und führt zum Chinonphenylmonoimin von Bandrowski. Aus der Lösung von 1,5 g Diimin in 1 l Wasser scheiden sich nach sieben Stunden die roten Prismen des Anils aus, die, aus Hexan umkristallisiert, bei 100—101° schmelzen. (Schmelzpunkt nach E. v. Bandrowski[1]) 97°).

0,1635 g Sbst.: 11,8 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{12}H_9ON$. Ber.: N 7,67. Gef.: N 7,89.

Reihe des Emeraldins (Bis-chinonphenyldiimins).

Polymerisation des Chinonphenyldiimins.

Das Chinonphenyldiimin polymerisiert sich fast augenblicklich bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren; die nämliche Umwandlung erfolgt beim Aufbewahren des trocknen Chlorhydrats. Um zum reinen Polymerisationsprodukt zu gelangen, habe ich die zweite Methode vorgezogen. In allen Fällen fand ich aber im Hauptprodukt

1) Monatsh. für Chem. 9, 134 (1888).

der Emeraldinbase ähnlich gefärbte Beimischungen. Man kann sie daran erkennen, dafs sie schwächer basisch sind und dieser Unterschied ermöglicht auch ihre Abtrennung.

Die Polymerisation des braunen Iminchlorhydrats zum unlöslichen grünen Salz war in einem Tage beendet; mit Ammoniak wurde die rohe Base daraus frei gemacht. Zur Reinigung nahm ich 1 g der trockenen Base in 1—1,5 l Äther auf und gab die Lösung zusammen mit 5—6 l Wasser in einen Scheidetrichter. Dann wurde ein wenig 3prozentige Salzsäure tropfenweise zugefügt und jedesmal nach etwa vier Tropfen tüchtig durchgeschüttelt. Das Emeraldinsalz ging zum erheblichen Teil mit hellgrüner Farbe in das Wasser; ein Teil weniger rein, schied sich in blaugrünen Flocken aus und wurde verworfen und die schwächeren Basen blieben im Äther zurück. Wenn man aus einer Probe der Chlorhydratlösung mit Ammoniak und Äther die gereinigte Base isoliert, so erhält man eine violette Lösung, die beim Schütteln mit 0,25prozentiger Salzsäure vollkommen entfärbt wird. Das Ende der Reinigungsoperation erkennt man nun daran, dafs eine solche Probe der Base von der 0,25prozentigen säure gerade nicht mehr vollständig aus dem Äther herausgenommen wird.

Die Base wurde mit Ammoniak freigemacht und ausgeäthert; der Äther hinterliefs sie beim Abdampfen als dunkelviolette feste Masse. Zur Reinigung habe ich sie in heifsem Benzol gelöst: beim Erkalten schied sich die Substanz langsam aus als indigoähnliches blaues Pulver mit kupferigem Glanze; kristallinische Struktur war nicht zu erkennen.

Das polymerisierte Imin habe ich in allen Eigenschaften und analytisch (siehe unten) identifiziert mit dem Produkt der Oxydation von Aminodiphenylamin durch Wasserstoffsuperoxyd. Nur darin bestand eine Abweichung, dafs das Polymerisationsprodukt wohl infolge der Addition von Salzsäure an den chinoiden Kern einen kleinen Chlorgehalt aufwies.

0,2540 g Sbst.: 0,0090 g AgCl (nach Carius).

Gef.: Cl 0,87.

Gewinnung von Emeraldin aus p-Aminodiphenylamin.

I. Mit Eisenchlorid. Nach der Beobachtung von R. Nietzki[1]) gibt Aminodiphenylamin in saurer Lösung mit Eisen-

1) Ber. d. D. Chem. Ges. **12**, 1402 (1879).

chlorid eine rote Färbung, die nach kurzer Zeit in grün umschlägt und bei gröfserer Konzentration einen grünen Niederschlag.

Aus diesem Niederschlag konnte ich in einer Ausbeute von gegen 80 % das blaue Imin isolieren; 15—20 % bestanden aus einem unlöslichen Schwarz, das immer Eisen enthielt.

Ich liefs zur Lösung von 11 g Aminodiphenylaminchlorhydrat in 600 ccm Wasser die kalte Lösung der molekularen Menge Eisenchlorid (wasserfrei 16,2 g) unter Rühren einfliefsen; nach etwa einer halben Stunde konnte die voluminöse Fällung abfiltriert werden. Es ist notwendig, wenn auch recht langwierig, den Niederschlag gründlich auszuwaschen, ehe man daraus die Base mit Ammoniak frei macht. Nach dem Trocknen habe ich sie durch Ausziehen mit siedendem Benzol und Fällung durch Petroläther gereinigt.

II. Mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Reaktion ist ähnlich der Bildung von Anilinschwarz ungemein abhängig von geeigneten Katalysatoren. Wenn man die Oxydation mit einer kleinen Menge von Chromtrioxyd unterstützt, so verläuft sie gut in 1—4 Stunden bei rohem Aminodiphenylamin[1]), das mit Zinnchlorür aus der Nitrosoverbindung dargestellt worden. Aber nur ganz träge und infolgedessen mit reichlicher Bildung von Schwarz bei Anwendung von destilliertem Aminodiphenylamin oder von roher Base, die mit Hilfe von Schwefelnatrium gewonnen war. Ausgezeichnet wirkt Eisenvitriol bei der Oxydation; sie verläuft, wenn man diesen Katalysator anwendet, gleichmäfsig bei allen Präparaten des Ausgangsmaterials in wenigen Minuten. 50 g Amino-diphenylamin löste ich in 135 ccm konzentrierter Salzsäure und 5½ l Wasser bei 20—25° und vermischte mit wenig mehr als der theoretisch erforderlichen Menge von dreiprozentigem Wasserstoffsuperoxyd (9,66 g Wasserstoffsuperoxyd); dann leitete ich unter gutem Umrühren die Reaktion durch Zufügen der Lösung von 0,5—0,75 g Eisenvitriol ein. Die Flüssigkeit verwandelt sich durch die Ausscheidung der grünblauen Flocken in einen Brei.

Man prüft auf das Ende der Reaktion durch Tüpfeln auf Filterpapier und Versetzen der äufseren Zone des Tropfens mit Eisenchlorid. Ohne das Salz zu isolieren macht man ammoniakalisch. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen wird die Base mit siedendem Benzol von den unlöslichen Nebenprodukten (ca. 10 g)

---

1) Es gab 0,6 % Asche.

getrennt und aus der eingeengten Lösung mit Gasolin ausgefällt. Die Ausbeute beträgt ca. 35 g.

Auf diese Weise erhält man die Emeraldinbase viel reiner als durch die langsame Polymerisation des Chinonphenyldiimins, sie enthält keine Beimischung von schwächer basischen Verbindungen. Nur für die Analysen wurde die Substanz noch aus benzolischer Lösung umkristallisiert.

Emeraldinbase („Azurin"), $C_{24}H_{20}N_4$.

Bei seiner Abscheidung aus Benzol hält das Imin stets Lösungsmittel zurück. Die Analysen der im Exsiccator konstanten Substanz entsprechen dem Gehalt von einem halben Molekül Kristallbenzol. Für die folgenden Bestimmungen haben Präparate des durch Polymerisation von Phenylchinondiimin dargestellten Emeraldins gedient, die als „A" bezeichnet werden sollen, wie auch direkt aus dem Aminodiphenylamin gewonnene Substanz (B).

A. 0,1410 g Sbst.: 18,0 ccm N (17^0, 724 mm). — B. 0,1780 g Sbst.: 23,0 ccm N (15^0, 712 mm).

$C_{24}H_{20}N_4 + \frac{1}{2} C_6H_6$. Ber.: N 13,92. Gef.: (A) 14,03, (B) 14,09.

Die im Vacuum getrocknete Substanz erlitt in der Tat beim Erhitzen auf 80^0 und dann auf 120^0 in einigen Stunden 10,5 % Gewichtsverlust, während sich für $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol berechnet: 9,68 %. Mit dem so getrockneten Präparat wurden die folgenden Analysen ausgeführt; anscheinend war es noch immer nicht ganz frei von Benzol.

B. 0,2500 g Sbst.: 0,7300 g CO_2, 0,1270 g H_2O. — 0,1840 g Sbst.: 25,2 ccm N (15^0, 712 mm).

$C_{24}H_{20}N_4$. Ber.: C 79,06 H 5,53 N 15,41.
Gef.: C 79,64 H 5,68 N 14,93.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Konstante 50) mit A. (aus Äther kristallisiert) und in Nitrobenzol (Konstante 70) mit B. (aus Äther kristallisiert).

I. 57,25 g Benzol 0,560 g Sbst.: C 0,132.
II. 20,74 g Nitrobenzol 0,280 g Sbst.: C 0,245.

$C_{24}H_{20}N_4$. Ber.: M 362. Gef.: M I. 367, II. 378.

Am schönsten erhielt ich die Emeraldinbase und zwar in gut kristallisiertem Zustand durch die Reduktion und Wiederoxydation der gereinigten Leukobase. 1 g von dieser wurde in 250 ccm Aceton gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge von trockenem Silberoxyd ein paar Stunden lang geschüttelt. Die vom Silber abfiltrierte Lösung habe ich eingedampft und den Rückstand aus viel Hexan (mehrere Liter sind erforderlich) umkristallisiert. Das Imin schied sich als tiefblaues Pulver ab, das aus mikroskopischen Rosetten zugespitzter Prismen bestand; die dünneren Kristalle erschienen im durchfallenden Licht hellblau, während die dickeren undurchsichtig waren. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, er liegt ungefähr bei 165°.

Die Base löst sich leicht in Aceton und in Chloroform, dagegen in Alkohol auch in der Hitze schwer (1 g in ca. 150 ccm). In Äther ist sie sehr schwer löslich, noch viel schwerer als in Alkohol, in Benzol ziemlich schwer (1 g kalt in ca 150 ccm). Unlöslich ist sie in Hexan in der Kälte, sehr schwer löslich beim Kochen.

Die Farbe ist in den Lösungen sehr ungleich und zwar am verschiedensten in Alkohol und in Hexan: rein blau im ersteren, kirschrot im letzteren, ähnlich in Benzol, heifs mehr rotsichtig als in der Kälte; rötlich-violett in Äther und Chloroform. Die Lösung in Kohlenwasserstoffen wird blau auf Zusatz von etwas Alkohol. Anilin löst die Base mit blauer Farbe, die beim Erhitzen in violett und rötlich-violett übergeht und beim Erkalten wiederkehrt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiver karminroter Farbe.

Die Substanz ist so stark basisch, dafs ihre verdünnte ätherische Lösung von n/10—H_2SO_4, sogar von n/40—H_2SO_4 vollkommen entfärbt wird; dabei fällt das Sulfat quantitativ in grünen Flocken aus.

Beim Kochen mit 2-n-H_2SO_4 wird das Imin wenig angegriffen, aber durch Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,12 wird es rasch unter Bildung von Chinon gespalten.

Chlorhydrat. Aus der alkoholischen Lösung der Emeraldinbase wird durch Chlorwasserstoff das salzsaure Salz in blaugrünen Flocken gefällt. Es ist in Wasser ein wenig löslich mit grüner Farbe; die Lösung wird von überschüssiger Salzsäure gefällt. An Äther gibt die wässerige Lösung freie Base ab.

0,3160 g Sbst. (im Vac. konst.): 0,1980 g AgCl

$C_{24}H_{20}N_4$. 2HCl. Ber.: Cl 16,22. Gef.: Cl 15,49.

Leukobase, $C_{24}H_{22}N_4$.

Beim Erhitzen der Emeraldinbase mit Wasser im Einschlufsrohr wird sie zur Hälfte reduziert und andernteils zu Schwarz oxydiert. Um für den Versuch das blaue Imin in feine Verteilung zu bringen, habe ich die heifse, alkoholische Lösung in viel Wasser gegossen und die gefällten Flocken abfiltriert. Sie werden mit Wasser fünf Stunden auf 150°—170° erhitzt. Das Rohr enthielt dann eine Mischung von langen, farblosen Nadeln der Leukobase und einer harten, gesinterten Masse von Polymerisationsschwarz; die Trennung gelingt leicht mit heifsem Alkohol.

Ohne Nebenprodukt entsteht die Leukobase bei der Reduktion des blauen Imins mit Zinnchlorür und Salzsäure oder noch glatter mit Phenylhydrazin. Sie ist übrigens auch beständig beim Kochen mit Zinn und Salzsäure.

Ich habe 1 g Emeraldinbase mit 10—12 g Phenylhydrazin bis zum Verschwinden der blauen Farbe verrieben. Unter Stickstoffentwicklung erwärmte sich die Masse und verwandelte sich in eine hellgraue Paste.

Das schwer lösliche Reduktionsprodukt wurde mit viel trockenem Äther aufgenommen, abfiltriert und mit einer Mischung von Äther und Petroläther nachgewaschen. Die Ausbeute von fast reiner Substanz betrug 8 g.

Man kristallisiert die Leukobase am besten aus siedendem Alkohol um, unter Zusatz von einer Spur Phenylhydrazin; sie scheidet sich als flockig-kristallinischer Niederschlag aus, der sich aus mikroskopischen Prismen zusammensetzt.

0,2150 g Sbst.: (im Vacuum bei 100°—120° getrocknet): 0,6185 g CO_2, 0,1190 g H_2O. — 0,1480 g Sbst.: 20,8 ccm N (17°, 712 mm).

$C_{24}H_{22}N_4$. Ber.: C 78,62 H 6,05 N 15,33.
Gef.: C 78,46 H 6,19 N 15,19.

Die Substanz schmilzt konstant, aber nicht völlig scharf bei 185°. Sie löst sich geradezu spielend in kaltem Aceton, aber fast gar nicht in Äther. In Alkohol sowie in Benzol ist sie auch heifs schwer löslich, äufserst schwer in kaltem Alkohol.

Im reinen Zustand oxydiert sich die Base nur ganz langsam zum Blau, aber ziemlich leicht, wenn die Suspension in Wasser mit ein wenig Natronlauge versetzt wird. In indifferenten Lösungen wird sie von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd rapid oxydiert und zwar zuerst zum Emeraldin, mit einem Überschufs aber zum roten Imin.

Die Leukoverbindung ist stark basisch; sie wird aus ihrer Lösung in Acetonäther von n/10—HCl oder H_2SO_4 herausgenommen; dabei entsteht ein schwer lösliches Chlorhydrat und ein unlösliches Sulfat. Die Lösung der Substanz in ziemlich starker Salzsäure wird von Wasser gefällt und scheidet mit Zinnchlorür ein sehr schwer lösliches Doppelsalz aus.

Rotes Imin, $C_{24}H_{18}N_4$.

Die Emeraldinbase wird in kalter, benzolischer Lösung von trockenem Bleisuperoxyd zum wasserstoffärmeren Imin oxydiert. Man schüttelt die Lösung von 5 g blauer Base in 1250 ccm Benzol mit 50 g Bleisuperoxyd unter Zufügen von ca. 50 g Natriumsulfat drei Stunden lang an der Maschine; dann wird die blutrote Lösung mehreremale sorgfältig filtriert, um Spuren von durchgerissenem Bleisuperoxyd zu beseitigen. Nach dem Konzentrieren auf etwa 200 ccm scheidet sich das Oxydationsprodukt (4 g) kristallinisch ab; durch Umkristallisieren aus Benzol wird es in dunkelroten, zugespitzten Kristallblättchen gewonnen.

Prüft man das Verhalten der umkristallisierten Substanz gegen n/10 Schwefelsäure, so findet man darin die Beimischung eines gleichfalls roten, viel schwächeren basischen Imins. Zum grofsen Teil wird es zwar von den benzolischen Mutterlaugen zurückgehalten, aber es war nie möglich, durch Umkristallisieren die Verunreinigungen vollständig abzutrennen. Die Reinigung gelingt durch Überführung des Imins in sehr verdünnte Säure, aber nur, wenn man dabei sehr vorsichtig und rasch arbeitet, da die chinoide Verbindung, wie später gezeigt wird, in Säure sehr leicht zersetzt wird.

Ich löse 2 g Imin in 100 ccm Chloroform und verdünne mit Äther auf 4 l; die Lösung wird in acht Portionen geteilt. Jede derselben wird im Scheidetrichter zusammen mit 600 ccm n/10 Schwefelsäure fünf Sekunden lang vorsichtig bewegt und 15 Sekunden zum Absitzen stehen gelassen. Dann lasse ich von der sauren Schicht, in der das fein verteilte Sulfat suspendiert ist, 500 ccm schnell in überschüssiges verdünntes Ammoniak einlaufen und verwerfe das übrige, weil Emulsionen die Abtrennung verzögern. Jede Portion wird zu frischem Ammoniak gegeben. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit verjagt man mit einem raschen Luftstrom den darin enthaltenen Äther. Die ausgeschiedenen Flocken saugt man ab, wäscht mit Eiswasser rasch und trocknet sie auf Tonplatten und im Vacuum-

exsiccator; die Substanz ist so gut wie vollständig vom schwächer basischen Rot befreit. Das schokoladebraune Produkt wird schliefslich aus trockenem Benzol umkristallisiert; es scheidet sich beim Konzentrieren und Abkühlen der Lösung in schönen seidenglänzenden Blättchen aus. Da das Präparat hartnäckig etwas Benzol zurückhält, wurde es für die Analyse bei 120° im Vacuum zur Konstanz getrocknet; die Farbe wird dabei dunkler braun. Für die Bestimmung I diente das rohe, für II das mit Säure gereinigte Produkt.

I. 0,2126 g Sbst.: 0,6225 g CO_2, 0,1020 g H_2O.
II. 0,1860 g Sbst.: 0,5420 g CO_2, 0,0875 g H_2O.
I. 0,1472 g Sbst.: 20,6 ccm N (20°, 723 mm).
II. 0,1374 g Sbst.: 19,0 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{24}H_{18}N_4$. Ber.: C 79,50 H 5,01 N 15,49.
Gef. (I): C 79,86 H 5,37 N 15,14
„ (II): C 79,47 H 5,26 N 15,21.

Das rote Imin schmilzt bei 195°—196° unter Polymerisation. Es löst sich aufserordentlich schwer in Äther und in siedendem Hexan, auch schwer in heifsem Alkohol und Aceton, leicht in heifsem, schwer in kaltem Benzol, in Chloroform schon in der Kälte leicht. Die Farbe in all diesen Solventien ist tief gelbstichig rot. In Anilin löst sich die Substanz leicht mit blaustichig roter Farbe, die beim Erhitzen allmählich in rötlich violett umschlägt und dann beim Erkalten noch blauer violett wird.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlich violett, viel blauer als die von Emeraldin.

Die Chloroform-Ätherlösung der Base wird von n/10-Schwefelsäure sofort entfärbt; dabei wird das Salz fast vollständig in grünen Flocken abgeschieden. Zersetzung unter Chinonbildung tritt viel leichter ein als bei dem blauen Imin; z. B. beim Kochen mit doppelt normaler Schwefelsäure.

Chlorwasserstoff wird von dem roten Imin leicht an den chinoiden Kern angelagert. Die Lösung der Base in Chloroform und Alkohol liefert mit alkoholischer Salzsäure eine dunkelblaue flockige Färbung, deren Chlorgehalt der Aufnahme von 3 Mol. Chlorwasserstoff entspricht.

0,3170 g Sbst.: 0,2840 g AgCl.

$C_{24}H_{18}N_4 \cdot 3HCl$. Ber.: Cl 22,55. Gef.: Cl 22,15.

Das Salz ist kein Trichlorhydrat, sondern es enthält einen Teil vom Chlor aromatisch gebunden.

Wenn man ätherische Salzsäure im Überschufs fünf Minuten lang mit einer Chloroform-Alkohollösung der Base reagieren läfst und den entstandenen Niederschlag alsdann abfiltriert, so erhält man ein schön blau gefärbtes Filtrat, welches Spuren eines Körpers enthält, der nicht mit einer 20prozentigen wässerigen Salzsäure reagiert, aber durch ätherische Salzsäure langsam entfärbt wird. Da die Menge dieses Nebenproduktes so gering war, wurde es nicht weiter untersucht.

Dagegen wurde die dunkelgrüne Fällung ein wenig untersucht. Die Base (oder Basen) wurde daraus in Freiheit gesetzt durch Suspendieren des Chlorhydrates in Äther und Einleiten von Ammoniakgas.

Ein Gemisch von schwachen Basen wurde so erhalten, in welchem alles Chlor aromatisch gebunden ist. Ihre Hydrochloride sind fast ganz unlöslich in Wasser und sie werden durch viel Wasser teilweise zersetzt.

In verdünnter Salzsäure sind sie teilweise löslich, und durch überschüssige Säure werden sie teilweise wieder gefällt.

Eine der Basen wurde in ziemlich reinem Zustand abgeschieden und ergab bei der Analyse Werte, welche sich einigermafsen denen eines Dichlorhydrates nähern.

0,1020 g Sbst.: 11,8 ccm N (18^0, 723 mm)
0,1670 g Sbst.: 0,0910 g Ag Cl

$C_{24}H_{16}N_4Cl_2$: Ber.: N 12,90 Cl 16,4.
Gef.: N 12,64 Cl 13,4.

Als ich die ätherische Salzsäure 20 Stunden lang einwirken liefs, zeigte das Hauptprodukt der Reaktion denselben Chlorgehalt.

Polymerisation des roten Imins.

Am glattesten erfolgt die Bildung eines Polymerisationsschwarzes beim Erhitzen des Imins mit Wasser im Einschlufsrohr. Ich brachte die Substanz dafür in feine Verteilung durch Anreiben mit Wasser (1 g Sbst. für 100 ccm Wasser) und Schütteln mit Glaskugeln an der Maschine; dann wurde die Suspension in ein Rohr eingefüllt und vier Stunden lang auf 150^0—170^0 erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine zusammengebackene, feste Masse,

tiefschwarz und glänzend. Das Wasser hatte nichts von der Substanz aufgenommen; Ammoniak war nicht abgespalten.

Das Schwarz wurde nach sorgfältigem Pulvern mit siedendem Alkohol extrahiert und zur Entfernung von Spuren löslicher blauer Substanz und dann bis zur völligen Konstanz (die bei 100° nicht zu erreichen war) bei 150° getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer

Lösungsmittel	Anilinschwarz	Polymerisationschwarz
Schwefelsäure	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe	Sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe
Phenol	Beim Verreiben und gelinden Erwärmen schwer löslich mit tiefblauer Farbe. Bei stärkerem Erhitzen wird die Flüssigkeit weniger gefärbt, beim Abkühlen wird sie blaugrün	Äufserst schwer löslich, färbt blau an, wird beim Erhitzen violett, beim Erkalten wieder blau
Anilin	Sehr schwer löslich, mit violetter Farbe beim Erwärmen	Äufserst schwer löslich mit violetter Farbe
Nitrobenzol	Beim Erwärmen schwer löslich, tiefblaue Farbe. Beim Erhitzen weniger gefärbt, röter	Beim Erwärmen schwer löslich, etwas violetter. Beim Erhitzen ebenso
Naphtalin	Schwer löslich mit rötlich violetter Farbe	Schwer löslich mit rotvioletter Farbe

verbrennlich. Für die Stickstoffbestimmung wurde sie gut mit pulverförmigem Kupferoxyd vermischt, die Analyse dauert auch dann 6—8 Stunden.

0,2183 g Sbst.: 0,6380 g CO_2, 0,0980 g H_2O. 0,1080 g Sbst.: 15,5 ccm N (26°, 730 mm).

$(C_{24}H_{18}N_4)_x$. Ber.: C 79,50 H 5,01 N 15,49.
Gef.: C 79,71 H 5,02 N 15,19.

Um dem Polymerisationsprodukt für die Versuche feinere Verteilung zu geben, wurde es mit verdünnter Salzsäure und Glaskugeln lange geschüttelt und dann aus dem Chlorhydrat wieder frei gemacht durch Kochen mit 5prozentiger Sodalösung, so lange, als Salzsäure in Lösung ging.

In den gewöhnlichen Solventien ist die Substanz unlöslich, gegen konzentrierte Schwefelsäure und einige Lösungsmittel, die man bei Anilinschwarz anwenden kann, verhält es sich diesem sehr ähnlich, aber es scheint noch etwas schwerer löslich zu sein. Für den folgenden Vergleich hat ein nach den Angaben von A. Müller[1]) und von R. Nietzki[2]) dargestelltes Präparat gedient, das sorgfältig von löslichen Verunreinigungen befreit worden war.

Das Polymerisationsschwarz wird von schwefliger Säure nicht verändert und von verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,12) beim Kochen nicht angegriffen. Es liefert aber Chinon beim Erwärmen mit Bichromat und Schwefelsäure.

Bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt das Polymerisationsprodukt ein Acetylderivat, das in Anilin und Schwefelsäure unlöslich ist; es war nur dunkler grau gefärbt, aber sonst sehr ähnlich und ebenso zusammengesetzt wie das unter gleichen Bedingungen gebildete Derivat von Anilinschwarz.

Chlorhydrat von Polymerisationsschwarz.

Ich habe die feingepulverte Substanz mit Salzsäure geschüttelt und das abfiltrierte grünlich schwarze Chlorhydrat im Vacuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet bis zur Konstanz, die sehr langsam erreicht wurde. Für Bestimmung I schüttelte ich 24 Stunden mit n-Salzsäure, dann 20 Stunden mit starker ätherischer Salzsäure, für II 50 Stunden mit n-Salzsäure, für III 24 Stunden mit 20prozentiger Salzsäure.

(I) 0,1470 g Sbst.: 0,0560 g AgCl.
(II) 0,2350 g Sbst.: 0,0950 g AgCl.
(III) 0,2550 g Sbst.: 0,1010 g AgCl (Bestimmungen nach Carius).

$(C_{24}H_{18}N_4HCl)_x$. Ber.: Cl 9,10
Gef.: Cl (I) 9,42. (II) 9,99. (III) 9,79.

1) Chem. Zentralbl. **1871**, 288 und Wagners Jahresber. **1871**, 775.
2) Ber. d. D. Chem. Ges. **9**, 616 (1876); Verhandl. des Vereins zur Beförder. des Gewerbfleifses **58**, 227 (1879).

Verschiedene Präparate von Anilinschwarz (Müller-Nietzkis Schwarz für I. und Kaysers Schwarz für II.) nahmen beim Schütteln mit n-Salzsäure mehr Chlorwasserstoff auf; das Chlor in dem gebildeten Salz zeigt kein einfaches Verhältnis zum Stickstoff.

(I) 0,2375 g Sbst.: 0,1350 g AgCl.
(II) 0,2330 g Sbst.: 0,1340 g AgCl.

Gef.: Cl (I) 14,05. (II) 14,22.

Polymerisation unter anderen Bedingungen.

Das Imin erleidet auch schon gröfstenteils Polymerisation, wenn man es in fein verteilter Form stundenlang mit Wasser am Rückflufskühler kocht. Dabei entsteht ein schönes Schwarz, das sich von dem beschriebenen Polymerisationsschwarz wie von gewöhnlichen Anilinschwarzpräparaten durch viel gröfsere Löslichkeit in Schwefelsäure, Phenol, Anilin usw. unterscheidet. Schwarze Polymerisationsprodukte von wiederum etwas abweichenden Eigenschaften entstehen bei der Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure auf das Imin in der Kälte; in diesem Falle wird ein Teil des Stickstoffs durch Sauerstoff ersetzt. Neben dem Schwarz entstehen zugleich in wechselnden Mengen blaue Basen, nämlich Emeraldin und noch mehr von dem schwächer basischen sauerstoffhaltigen Imin, das im folgenden beschrieben wird.

Beschreibung der Polymerisationsprodukte, welche erhalten wurden durch längere Einwirkung von kochendem Wasser und bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure.

1. Andauernde Einwirkung von Wasser bei 100°.

Wenn das rote Imin mit Wasser verrieben und die Mischung dann einige Stunden lang gekocht wird, so bemerkt man sehr wenig Veränderung. Wenn man es hingegen in sehr feine Verteilung bringt, indem man die alkoholische Lösung in Wasser gieſst, so zeigt sich bald eine Veränderung durch Kochen des Wassers. Der Alkohol wird schnell vertrieben durch Einführung eines raschen Dampfstromes in die Mischung. Wenn dies geschehen ist, so wird die Flasche mit einem Rückflufskühler versehen und 30 Stunden lang gekocht.

Dabei war zu beobachten:

a) Nach zweistündigem Kochen: Rote Nadeln waren vorhanden. Vollständig löslich in Chloroform, aber die Chloroform-

lösung wurde nicht entfärbt durch 0,25 % Salzsäure; es reagierten nämlich nur Spuren des aufgelösten Stoffes.

b) Nach vierstündigem Kochen: Dunkelrote Nadeln zeigen sich noch immer und auch kleine Mengen eines flockigen blauen Niederschlages. Alles löslich in Chloroform, indessen sehr leicht reagierend gegen 0,25 % Salzsäure.

c) Nach sechsstündigem Kochen: Kleine Mengen dunkelfarbiger Nadeln zeigen sich und grofse Mengen eines blauschwarzen Stoffes. Der Niederschlag war nahezu ganz löslich in Chloroform mit blauer bis violetter Farbe. Teilweise reagierend mit 0,25 % Salzsäure, einen fahlgrünen flockigen Niederschlag ergebend.

d) Nach achtstündigem Kochen: Praktisch. Alles ist in eine unlösliche Substanz verwandelt. Kleine Mengen eines löslichen blauen Stoffes sind vorhanden. Das Kochen wurde weitere 22 Stunden fortgesetzt, aber der lösliche Stoff war immer noch vorhanden. Nach Ablauf von 30 Stunden wurde die Flüssigkeit filtriert und der schwarze Rückstand mit Alkohol ausgekocht, um alle löslichen Produkte zu entfernen. Er wurde dann bei 120° getrocknet bis zur Konstanz.

0,1050 g Sbst.: 0,4956 g CO_2, 0,0835 g H_2O
0,1355 g Sbst.: 14,1 ccm N (20°, 730 mm).

Gef.: C 73,1 H 5,0 N 11,4 O 10,5.

2. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das rote Imin.

a) Einwirkung beim Siedepunkt: Drei Versuche wurden über die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das rote Imin gemacht, indem Säuren von verschiedener Stärke angewendet und die Zeiten des Kochens variiert wurden.

α) Bei Anwendung von 0,1 % Schwefelsäure und 20stündigem Kochen
β) Bei Anwendung von 0,05 % Schwefelsäure und 4stündigem Kochen
γ) Bei Anwendung von 0,01 % Schwefelsäure und 24stündigem Kochen

In den Fällen α) und β) wurden 0,25 g Imin mit 100 g Säure gekocht und im Fall γ) wurde 1 g Imin mit 2500 g Säure gekocht.

Die Produkte und Erscheinungen waren in allen Fällen die gleichen. Das grüne unlösliche Sulfat wurde sogleich gebildet und

Spuren von Chinon wurden abgespalten. Nach ungefähr einstündigem Kochen wurde der Niederschlag schwarz, während die Säurelösung immer Fuchsin-farbig war.

Kleine Mengen, bis zu 10% eines löslichen blauen Produktes, waren dem schwarzen beigemischt, aber dieses blaue war nicht identisch mit demjenigen, welches bei der Behandlung mit Wasser allein entstand.

Die schwarzen Rückstände wurden mit Alkohol gekocht, um lösliche Produkte zu entfernen und wurden dann bei 120° getrocknet.

Sie waren alle sehr ähnlich in ihren Eigenschaften, ziemlich löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe.

0,1475 g Sbst.: 18,6 ccm N (21° und 730 mm).

Gef.: N 13,7.

b) Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (15° bis 20°): Es ist schon hervorgehoben worden, dafs das Hauptprodukt der Einwirkung kochender verdünnter Schwefelsäure auf das rote Imin ein unlöslicher schwarzer Körper ist. Durch kalte verdünnte Schwefelsäure hingegen wurden zwei verschiedene Produkte in ziemlich gleichen Mengen gebildet, selbst bei sehr verschiedenen Stärken der Säure und Zeiten der Reaktion. Bei den ersten drei Versuchen wurden Säuren von $\frac{\text{Normal}}{2}$, Normal und Doppelnormalstärke angewendet, ein Verhältnis von einem Teil rotes Imin zu 100 Teilen Säure.

Alle drei wurden 15 Stunden lang stehen gelassen. In allen Fällen reagierte das Imin sogleich und bildete das dunkelgrüne Sulfat, während Chinon in kleinen Mengen sehr bald auftrat. Beim Alkalischmachen und Extrahieren der Rückstände mit heifsem Alkohol oder Aceton zeigte es sich, dafs ein schwarzer, unlöslicher Rückstand und ein lösliches blaues Produkt in ziemlich gleichen Beträgen vorhanden waren.

Je stärker die Säure, um so mehr Schwarz wurde gebildet. So war mit der $\frac{\text{Normal}}{2}$-Säure das Verhältnis von Blau zu Schwarz ungefähr 40:60, aber mit der Doppelnormalsäure ungefähr 3:70.

Das blaue Produkt ist ziemlich löslich in heifsem Alkohol, Aceton und Benzol, leichter in Chloroform und spärlich in Äther. Bei Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzollösung gibt es ein rotes Oxydationsprodukt, welches, ungleich dem von Emeraldin erhaltenen

nur bis zum Betrage von 50 bis 60% mit $\frac{N}{10}$-Schwefelsäure reagiert, anstatt 90% wie im Falle des Emeraldinoxydationsproduktes.

Versuche 4 und 5: 3 g rotes Imin wurden 15 Stunden lang in Berührung gelassen mit 300 g $\frac{N}{10}$-Schwefelsäure. Die Masse wurde dunkel in etwa einer Viertelstunde.

Nach 15 Stunden wurden weitere 100 g $\frac{N}{10}$-Schwefelsäure hinzugefügt und wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Äther-Chloroform (1 Teil $CHCl_3$, 4 Teile Äther) extrahiert, um geringe Quantitäten einer schwach basischen roten Verbindung zu entfernen, welche beigemischt war. Diese rote Substanz war wahrscheinlich die im roten Imin von Anfang enthaltene, gegen $\frac{N}{10}$-Schwefelsäure, wie oben erwähnt, indifferente Beimischung. Als diese entfernt worden war, wurde der wässerige Teil alkalisch gemacht, filtriert und der Rückstand getrocknet. Er enthielt 50% Schwarz und 50% Blau.

Das Blau wurde zu Rot oxydiert vermittels Bleisuperoxyd und das resultierende Produkt in seine stark und schwach basischen Bestandteile geschieden.

Es zeigte sich, daſs die schwache Base vorhanden war bis zum Betrage von ungefähr 50%.

Bei einem Versuch (Nr. 5), wobei die Säure 24 Stunden lang reagieren gelassen wurde, war das Verhältnis des Blau zum Schwarz 8:17. Eine Mischung der verschiedenen Schwarze wurde einige Stunden lang mit einer 5prozentigen Sodalösung gekocht, bis alle Schwefelsäure entfernt war. Die freie Base wurde dann gänzlich extrahiert mit Wasser und kochendem Alkohol und bei 110° getrocknet. Sie enthielt 3,2% Asche (SiO_2).

Die unten gegebene Analyse ist mit Rücksicht auf diese Unreinheit korrigiert.

0,1670 g Sbst.: 0,4725 g CO_2, 0,0900 g H_2O.

Gef.: C 77,1 H 6,0.

(enthielt wahrscheinlich noch einiges Wasser — vielleicht gebunden an SiO_2).

Versuch 6: Bei diesem Versuch wurde anstatt das feste rote Imin mit der $\frac{N}{10}$-Schwefelsäure zu mischen, die Chloroform-

Ätherlösung der Base wiederholt mit $\frac{N}{10}$-Säure ausgezogen und die Lösung (?) stehen gelassen.

8 g rotes Imin wurden angewendet und 8 l Säure. Nach fünf Stunden wurde alkalisch gemacht und der Rückstand abfiltriert; Ausbeute 5 g.

Das Verhältnis des Blau zum Schwarz war hier wie 2:7 und bei einem anderen ähnlichen Versuch wie 1:5.

Wie vorher ergaben diese Blau beträchtliche Mengen des schwach basischen Rot bei Oxydation.

Das Schwarz wurde gereinigt wie zuvor und bei 110° im Vacuum getrocknet.

Es enthielt Asche: 2,25%. Die Zahlen der Analyse sind mit Rücksicht hierauf korrigiert.

0,2245 g Sbst.: 0,6060 g CO_2, 0,0960 g H_2O
0,1220 g Sbst.: 15,2 ccm N (17° und 731 mm).

Gef.: C 75,33 H 4,86 N 14,13 O 5,70.

Anilinschwarz.

Zum Vergleich mit dem beschriebenen Polymerisationsschwarz war es notwendig, Präparate von gewöhnlichem Anilinschwarz darzustellen, für dessen Gewinnung so viele verschiedene Methoden publiziert worden sind.

Mein Ziel hiebei war nicht nur einige von den Anilinschwarz proben zum Vergleich zu verwenden, sondern auch, den Einfluß von Temperatur und Reaktionsdauer auf das Produkt zu untersuchen.

Die Methode von Armand Müller wurde zuerst benutzt. Anilinchlorhydrat (40 g) in Wasser (500 g) gelöst und vermittels Kaliumchlorid (20 g) und Kupfersulfat (30 g) in Gegenwart von Salmiak (16 g) oxydiert. Die Lösung wird einige Minuten lang auf 60° erhitzt und dann einige Stunden lang kalt stehen gelassen, wonach sie wieder auf 60° erhitzt und einige Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen wird.

Der schwarze Niederschlag wird gereinigt, indem man ihn mit Wasser und alkoholischer Salzsäure auszieht. Die Base wird dann frei gemacht durch andauerndes Kochen mit Sodalösung und gereinigt durch völlige Extraktion mit kochendem Alkohol.

Versuch 1: Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur vier Tage lang stehen gelassen. Das Schwarz enthielt Chlor aromatisch gebunden.

0,2480 g Sbst.: 0,6984 g CO_2, 0,1060 g H_2O

$(C_6H_5N)_x$. Ber.: C 79,1 H 5,5
Gef.: C 76,8 H 4,7.

augenscheinlich waren Sauerstoff und Chlor vorhanden.

Versuch 2: Hier dauerte die Reaktion nur 24 Stunden.

0,1970 g Sbst.: 0,5530 g CO_2, 0,0900 g H_2O
0,3550 g Sbst.: 0,0270 g AgCl.

Gef.: C 76,6 H 5,1 Cl 1,8.

Bei fünfstündigem Kochen mit 2% Sodalösung wurde das meiste Chlor abgespalten. Augenscheinlich war es teilweise vorhanden als Hydrochlorid.

0,3160 g Sbst.: 0,0048 g AgCl.
Korrigiert man entsprechend, so ergibt sich
C 78,0 H 5,3 Cl 0,38.

Augenscheinlich war Sauerstoff vorhanden.

Nach Nietzki enthält das Schwarz immer Sauerstoff, wenn die Temperatur bei der Armand-Müller-Reaktion über 30^0—35^0 steigt.

Versuch 3: Dabei wurden die obigen Quantitäten angewendet, während die Temperatur einige wenige Minuten lang (etwa fünf Minuten) auf 30^0 gehalten wurde und dann fünf Tage lang auf 15^0 — 20^0.

Hier fand sich nur eine Spur von aromatisch gebundenem Chlor.

0,1680 g Sbst.: 0,4890 g CO_2, 0,0730 g H_2O
0,2900 g Sbst.: 0,0075 g AgCl.

$(C_6H_5N)_x$. Ber.: C 79,1 H 5,5: $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)_x$. Ber.: C 79,5 H 5,0.
Gef.: C 79,4 H 4,8 Cl 0,57.

Bei einem Versuch, bei welchem die Temperatur nicht einen Augenblick lang über 15^0—20^0 steigen gelassen wurde und die Reaktion sechs Tage dauerte, wurden nur die geringsten Spuren von aromatisch gebundenem Chlor gefunden.

0,4930 g Sbst.: 0,0015 g AgCl.

Gef.: Chlor: 0,07.

Nach der Chlorat-Methode hat schon Nietzki Schwarzpräparate erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergaben.

C:	78,80	79,64	79,17	78,76	78,58	78,76	78,27
H:	5,84	5,37	5,02	5,03	5,38	5,20	5,07
N:	15,28	15,74	15,17	15,03.			

Wie schon erwähnt, stimmt der Durchschnitt dieser Zahlen besser mit $(C_6H_{4^1/_2}N)_x$ als mit $(C_6H_5N)_x$, besonders im Wasserstoffwert, auf den die Gegenwart von etwas Chlor nur geringen Einfluſs hat. Antony Guyard und R. Kayser wenden Spuren von Vanadinsalzen als Sauerstoffüberträger an, anstatt des Kupfersulfates. Die ganze Reaktion wird bei 15^0—20^0 ausgeführt. Die Ausbeute ist wie bei der Müller-Nietzki-Reaktion abhängig von der Zeit, welche die Reaktion dauert.

Bei dieser Methode ist von besonderem Interesse der Gehalt an aromatisch gebundenem Chlor, welcher auch von der Zeitdauer der Reaktion abhängig ist.

Nachstehend ist der Einfluſs der Reaktionsdauer und der Temperatur auf den Chlorgehalt in Tabellen gebracht.

Müller-Nietzki-Reaktion

Zeitdauer	1 Tag	5 Tage	6 Tage
Temperatur (max.) . . .	60^0	35^0	20^0
Chlor	0,38%	0,57%	0,07%

Kayser-Reaktion

Zeitdauer	4 Stunden	20 Stunden	1 Tag	2 Tage
Temperatur (max.) . . .	15^0—20^0	15^0—20^0	15^0—20^0	15^0—20^0
Chlor.	0,90%	1,16%	1,30%	1,46%

Kayser veröffentlicht folgende Reihen von Analysezahlen von Anilinschwarzproben, die wie oben erhalten wurden:

C	78,80	79,02	78,16
H	5,81	5,63	5,80
N	15,75	15,03	—

In der Hoffnung, ein ganz chlorfreies Anilinschwarz zu erhalten, versuchte ich die Methode von Bornstein, wonach Anilinsulfat angewendet wird und Ammoniumpersulfat das oxydierende Agens ist.

Zufolge mehrerer Versuche enthielt das so gebildete Schwarz selbst bei niederer Temperatur und beträchtlicher Verdünnung immer 2 oder 3% Sauerstoff.

Das Anilinschwarz bildet ein tief violettes bis fast schwarzes Pulver, seine Salze sind tief grün gefärbt. Es zeigt immer schwache, aber deutlich basische Eigenschaften — seine Salze werden leicht zersetzt und zwar teilweise durch Wasser allein. Die Base ist nahezu unlöslich in den meisten Solventien. Sie ist indessen schwer löslich in Anilin mit violetter Farbe, mehr löslich mit blauer Farbe in Phenol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe, aus dieser Lösung wird sie durch Wasser gefällt als dunkelgrünes Sulfat. Stark oxydierende Agentien verwandeln sie in Chinon. Bei der Reduktion gibt sie eine Leukobase, welche unlöslich ist wie das Schwarz. Durch andauernde Einwirkung von Anilin auf das Acetat von Anilinschwarz werden indulinartige Produkte gebildet und zwar liefs sich ein Farbstoff isolieren, wie Nietzki angibt. Gleich den meisten Indulinen löst sich die freie Base in Äther mit roter Farbe, während die Salze blau sind.

Erste Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

1. Rotes Imin, $C_{24}H_{17}ON_3$.

Das rote Imin der Emeraldinreihe mufste zur Reinigung durch Salzbildung mit sehr verdünnter Mineralsäure von einem schwächer basischen, ähnlich gefärbten Imin befreit werden, das stets bei der Oxydation des Emeraldins in benzolischer Lösung durch Bleisuperoxyd als Nebenprodukt auftritt. Wenn es sich nur um die Isolierung der schwächeren Base handelte, habe ich die oxydierte Emeraldinlösung auf die Hälfte konzentriert und mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Äther vermischt. Dann habe ich mehrmals mit n/10—H_2SO_4 ausgeschüttelt und die Lösung, wenn sie neue Säure nicht mehr anfärbte, mit etwas Ammoniak und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie eingeengt und mit Petroläther gefällt. Ich erhielt die schwache Base als backsteinrotes Pulver in einer Ausbeute von 8—10% des Emeraldins. Das Imin läfst sich durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol gut reinigen; es bildet eine prächtige, dunkelrotbraune, bronzeglänzende Kristallisation, die aus zweiseitig zugespitzten, mikroskopischen Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 216°—217°, also weit höher wie

der des sauerstofffreien Imins und zum Unterschied von diesem schmilzt es unverändert.

Für die Analyse ist die Substanz bei 120° im Vacuum von anhaftendem Benzol befreit worden.

0,2416 g Sbst.: 0,7048 g CO_2, 0,1055 g H_2O. — 0,1330 g Sbst.: 13,4 ccm N (17°, 732 mm).

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber.: C 79,29 H 4,72 N 11,59
Gef.: C 79,56 H 4,88 N 11,20.

Die Lösungen des Imins in indifferenten Solventien sind tief gelblichrot, verglichen mit der Base des Emeraldins weniger gelb und eher zugleich etwas blaustichig. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rein und tief blau.

Die Substanz ist in Chloroform und in heifsem Benzol sehr leicht löslich, auch in kaltem Benzol leicht, in Äther äufserst wenig und in siedendem Hexan nur minimal löslich. Sie löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in siedendem, schwer in kaltem Aceton; die Löslichkeit ist also in Alkohol warm beträchtlicher als in Aceton, in der Kälte umgekehrt. Anilin löst leicht mit tief roter Farbe, die beim Kochen langsam violett und dann beim Abkühlen rein blau wird.

Das Imin reagiert nicht mit n/10-Säuren, dagegen mit n/1-Schwefelsäure reagiert es etwas. Mit 2-n-Schwefelsäure entsteht blaugrünes Sulfat, das durch Erwärmen unter reichlicher Chinonbildung zersetzt wird.

Beim Erhitzen mit Wasser im Einschlufsrohr auf 150°—170° wird die Substanz ähnlich dem stark basischen Imin zu unlöslichem Schwarz polymerisiert. Das Produkt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwer mit rein blauer Farbe; es ist in siedendem Anilin fast unlöslich und färbt nur ein wenig violett an.

2. Leukobase, $C_{24}H_{21}ON_3$.

Das rote Imin läfst sich glatt mit Phenylhydrazin reduzieren. Ich versetzte die siedende Lösung von 1 g Substanz in 400 ccm Benzol tropfenweise mit einer verdünnten, benzolischen Lösung des Phenylhydrazins; zuerst schlug die Farbe in Blau um und dann hellte sie sich zu schwachem Gelb auf. Durch Konzentrieren auf 30 ccm und Versetzen mit demselben Volumen Gasolin wurde die Leukobase abgeschieden. Man kann sie aus Benzol umkristallisieren. Besser

löst man sie in wenig Aceton, verdünnt mit viel Äther und entfärbt mit Tierkohle; dann wird die Flüssigkeit konzentriert und wieder mit Petroläther gefällt. In kristallisierter Form, farblosen, mikroskopischen Prismen, bekam ich die Substanz nur bei langsamem Abkühlen ihrer Lösung in Ligroin. Die Leukobase ist sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Sie schmilzt, nicht ganz scharf, bei 194°—195°.

0,1400 g Sbst.: 0,4010 g CO_2, 0,0733 g H_2O. — 0,1040 g Sbst.: 10,6 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber.: C 78,42 H 5,77 N 11,46
Gef.: C 78,12 H 5,86 N 11,43.

Die Substanz ist schwächer basisch als die Leukobase des Emeraldins; die Aceton-Ätherlösung reagiert nicht mit n/10-Säuren.

Oxydation der Leukobase.

In der sauerstoffhaltigen Reihe oxydiert sich die Leukobase viel leichter als in der Emeraldinreihe, die Einwirkung des Luftsauerstoffs führt nur zum halbchinoiden blauen Imin, das sich zum roten leicht weiter oxydieren läfst mit Hilfe von Silberoxyd. Wenn man die Acetonlösung des Leukoprodukts in Wasser gieſst und die feine Suspension mit etwas Natronlauge versetzt, so entsteht an der Luft ein dunkelblaues Pulver. In allen Lösungen ist es schön blau gefärbt, auch in konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Zwischenglied der Oxydation ist stärker basisch als das rote Imin, aber schwächer als Emeraldin.

Zweite Reihe von Sauerstoffderivaten des Emeraldins.

1. Blaues Imin, $C_{24}H_{19}ON_3$.

Ich löse je 5 g p-Oxy- und p-Amino-diphenylamin zusammen mit 50 ccm Salzsäure in 1 l heifsen Wassers, kühle auf 15°—20° ab und versetze mit 64 g 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd; durch Einrühren von etwas Eisenvitriollösung (ca. 0,25 g) wird die Oxydation eingeleitet, die in fünf Minuten beendigt ist. Man verdünnt mit etwas mehr Wasser, macht soda-alkalisch und wäscht auf dem Filter gründlich aus; beim Trocknen erhält man in fast quantitativer Ausbeute das dunkelblau gefärbte Rohprodukt. Es ist durch etwas

Schwarz und eine kleine Menge des zugehörigen roten Imins verunreinigt, aber wider Erwarten nur mit Spuren von Emeraldin. Zur Reinigung schüttelt man das Blau aus Chloroform-Ätherlösung mit n/10-Schwefelsäure aus, die mit dem roten Imin nicht reagiert. Aus dem grünlich-blauen Sulfat wird die Base mit Soda frei gemacht und dann aus konzentrierter, benzolischer Lösung mit Gasolin gefällt, oder aus heifsem Benzol umkristallisiert.

Schön kristallisiert, in Rosetten blauer Nädelchen, erhielt ich das Imin aus warmem Hexan, worin es äufserst schwer löslich ist. Es schmilzt bei 148°—149°.

0,1220 g Sbst.: 13,0 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber.: N 11,53. Gef.: N 11,77.

Die Substanz ist in Alkohol und Benzol sehr leicht in der Wärme löslich, leicht in der Kälte, sehr leicht in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther. Die Lösungen sind rein blau, nur die ätherische ist blauviolett. In Anilin ist die Farbe kalt blau, beim Kochen wird sie violett und nach dem Erkalten wieder wie anfangs. In jeder Hinsicht ist dieses Imin der entsprechenden Verbindung in der I. sauerstoffhaltigen Reihe äufserst ähnlich. Auch in der Basizität; es läfst sich mit n/40-Säure aus ätherischer Lösung extrahieren, aber nicht, wenn sie sehr verdünnt ist.

Das sauerstoffhaltige Blau verhält sich wie Emeraldin beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°; es wird zum Teil zur Leukobase reduziert, die sich in farblosen, silberglänzenden Blättchen abscheidet, andernteils unter Oxydation zu einem unlöslichen Schwarz polymerisiert.

2. Rotes Imin, $C_{24}H_{17}ON_3$.

Die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die kalte, benzolische Lösung der beschriebenen blauen Base nach Art der Oxydation des Emeraldins verläuft sehr rasch; nach etwa einer Stunde ist die Reaktion beendigt. Das Oxydationsprodukt kristallisiert leicht; beim Konzentrieren der Lösung erhält man es sogleich in schönen, hellroten Blättchen mit kupferigem Glanze; sie sind lanzett- und wetzsteinförmig. Beim Umkristallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 222°—223° (das isomere Rot: dunkler rote, lange Nadeln. Smp. 216°—217°).

0,2254 g Sbst.: 0,6524 g CO_2, 0,0974 g H_2O. — 0,1450 g Sbst.: 14,4 ccm N (12°, 732 mm).

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber.: C 79,29 H 4,72 N 11,59.
Gef.: C 78,94 H 4,83 N 11,29.

Das Imin ist mit etwas blaustichiger, tiefroter Farbe in Chloroform sehr leicht löslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer, in Äther minimal löslich. In diesen Eigenschaften ist es dem Isomeren sehr ähnlich; einen deutlichen Unterschied gibt konzentrierte Schwefelsäure: es löst sich zunächst rötlich violett und die Farbe wird erst allmählich blauviolett. In Lösung ist die Farbe des zweiten roten Imins etwas weniger intensiv als die des ersten; ich fand (mit 0,05 g Sbst. in 10 ccm Chloroform und 90 ccm Alkohol) das Verhältnis 5:6.

n/10-Schwefelsäure reagiert nicht mit der Substanz; 2-n-H_2SO_4 bildet ein blaugrünes Salz und allmählich schon in der Kälte Chinon.

3. Leukobase, $C_{24}H_{21}ON_3$.

Auch in dieser Reihe lassen die beiden gefärbten Basen mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung leicht reduzieren. Das Leukoderivat, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 198°—200°; am schönsten kristallisiert erhält man es aus dem blauen Imin beim Erhitzen mit Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den vorausgehend beschriebenen Leukobasen.

0,2470 g Sbst.: 0,7109 g CO_2, 0,1264 g H_2O. — 0,1186 g Sbst.: 12,5 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{24}H_{21}ON_3$. Ber.: C 78,42 H 5,77 N 11,46.
Gef.: C 78,50 H 5,71 N 11,69.

Die Leukoverbindung wird vom Luftsauerstoff leicht oxydiert, namentlich bei Gegenwart einer Spur Alkalilauge.

Die wichtigsten Merkmale der beschriebenen Imine mögen in nachstehender Übersicht zusammengestellt werden:

	Emeraldin-base	Rotes Imin der Emeraldin-reihe	Rote Imine der beiden sauerstoff-haltigen Emeraldinreihen	Blaue Imine der beiden sauer-stoffhaltigen Emeraldinreihen
Formel	$C_{24}H_{20}N_4$	$C_{24}H_{18}N_4$	$C_{24}H_{17}ON_3$	$C_{24}H_{19}ON_3$
Löslichkeit in Alkohol	schwer löslich	sehr schwer löslich	ziemlich leicht in der Wärme, ziem-lich schwer kalt	leicht
Löslichkeit in Aceton	leicht löslich	schwer löslich	ziemlich schwer warm, schwer kalt	sehr leicht
Farbe in Alkohol	blau	gelbstichig rot	rot, etwas blau-stichiger	blau
Farbe in Benzol	violettrot	gelbstichig rot	rot, etwas blau-stichiger	blau
Farbe in kon-zentrierter Schwefel-säure	karminrot	rötlich violett	Imin d. I. Reihe blau, Imin d. II. Reihe zu-erst rötlich-violett, dann blau	blau
Verhalten der indifferenten Lösung gegen n/10-Schwefel-säure	vollständig gefällt	vollständig gefällt	wirkt nicht ein	vollständig gefällt

Lebenslauf.

Unterzeichneter wurde am 9. März 1879 als Sohn des Advokaten James Lord Moore zu Manchester geboren. Die Vorbildung für die Hochschule erhielt er an der „Hulme Grammer School", Manchester, und durch Privatunterricht in seiner Vaterstadt. Nach vierjährigem Studium an der „Manchester Technical School" vom Jahre 1892 bis 1896 trat er bis zum Sommer 1900 in die Farbstoffabrik zu Messrs, J. Levinstein & Co., ein und studierte von da ab Chemie an der „Manchester University". Im Oktober 1904 setzte er sein Fachstudium an der Universität Leipzig fort und führte dann vom Herbst 1905 bis Ostern 1907 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Willstätter an dem eidgenössischen Polytechnikum in Zürich eine wissenschaftliche Arbeit aus, deren Resultate in vorliegender Dissertationsschrift über „Emeraldin- und Anilinschwarz" niedergelegt sind.

Chas. W. Moore.